

氏 名	たちばな まさみつ 立 花 正 満
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2236 号
学位授与の日付	平 成 15 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Studies on Vibronic Interactions and Conducting Nano-wires (振電相互作用および導電性ナノワイヤーに関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 川 崎 昌 博 教 授 今 堀 博 教 授 榊 茂 好

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、分子エレクトロニクスの基本となる分子性超伝導メカニズムおよびナノワイヤーの導電性に関して量子化学の立場から研究を行ったものであり、序章、本論6章および結語からなっている。

序章では本研究を実施するに至った背景について述べている。

第1章では、シリコンクラスレート化合物 $(\text{Na}, \text{Ba})_x\text{Si}_{46}$ の超伝導性発現機構とシリコン骨格の振電相互作用（ヤーン・テラー効果）の関係について理論的考察を行っている。半経験的分子軌道法を用いて電子・分子振動カップリング定数を計算し、シリコン骨格の形をゆっくり歪ませる低振動数の振動モードがヤーン・テラー効果において重要であることを明らかにしている。また、シリコンクラスレート化合物の超伝導においても、金属固体の超伝導の原因となる音響モードに類似した振動が重要である可能性があることを示している。

第2章では、電子ドーピングされた C_{36} 固体が分子性超伝導を示す可能性について理論的考察を行っている。密度汎関数法による電子・分子振動カップリング定数の計算結果より、シリコンクラスレート化合物の場合と同様に、比較的低振動数の振動モードが重要であることを示している。また、マクミランの式を用いて超伝導転移温度を計算し、電子ドーピングされた C_{36} 固体も C_{60} 固体のように高温超伝導体となる可能性があることを示している。

第3章では、超伝導性発現において重要となる振電相互作用（ヤーン・テラー効果）をより深く理解するために、 $(\text{A}, \text{B}) = (\text{B}, \text{N}), (\text{C}, \text{N}), (\text{B}, \text{O})$ である $\{6\}$ ヘテロ(A, B)アニユレンおよび $\{18\}$ ヘテロ(A, B)アニユレンにおけるヤーン・テラー効果を密度汎関数法により調べ、ベンゼン、 $[18]$ アニユレンにおけるヤーン・テラー効果との比較を行っている。その結果、一連のヘテロアニユレンでは構成元素の電気陰性度の差によって電子・分子振動カップリング定数は比較的小さな値となり、ベンゼンや $[18]$ アニユレンに比べてヤーン・テラー変形を起こしにくい（振電相互作用が弱い）ことを明らかにしている。

第4章では、ベンゼンおよび $[18]$ アニユレン、 $[30]$ アニユレンの振電相互作用を考える上で重要となる、これらの分子の安定構造および振動モードについて、密度汎関数法による解析を行っている。その結果、ベンゼン、 $[18]$ アニユレンでは結合交替のない D_{6h} 構造、 $[30]$ アニユレンでは結合交替のある D_{3h} 構造が安定であることを明らかにしている。また、エネルギー比較のみによって提案されていた $[18]$ アニユレン、 $[30]$ アニユレンの安定構造の妥当性を振動解析の立場から証明している。さらに、 $[30]$ アニユレンの D_{6h} 構造は2つの等価な D_{3h} 構造を結ぶ遷移状態であることを示している。

第5章では、ナノスケールの電線の構築に不可欠である、ナローギャップポリマーの設計に関して理論的考察を行っている。非古典的チオフエンをユニットに含む一連の一次元ポリマーについて、拡張ヒュッケル法および密度汎関数法を用いてバンドギャップの値を計算し、 $[1,2,5]$ チアジアゾロ $[3,4-b]$ チエノ $[3,4-e]$ ピラジンのみで構成される一次元 π 共役系はバンドギャップが0.1eVと非常に小さく、導電性ナノワイヤーとなる可能性があることを示している。また、得られた一連の一次元ポリマーのバンドギャップの大きさは、結晶軌道の形とポリマー骨格の結合長を調べることにより定性的に説明

できるとしている。

第6章では、分子デバイスのモデル系として広く研究されている、金(111)表面上のチオレートの自己組織化単分子膜におけるS-Au結合について理論的考察を行っている。メタンチオレートが金(111)表面の様々な吸着サイトへ吸着した場合について拡張ヒュッケル法による解析を行い、軌道相互作用の観点からチオレートの硫黄原子は3-fold hollow siteへ吸着するのが望ましいことを示している。また、自己組織化単分子膜のS-Au結合においては硫黄原子の3p軌道と金原子の6s軌道の相互作用が支配的であり、3-fold hollow siteへの吸着ではこれらの軌道の π 型の重なりが大きな役割を果たすことを明らかにしている。

結語では本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子エレクトロニクスの基本となる分子性超伝導メカニズムおよびナノワイヤーの導電性に関して量子化学の立場から研究を行ったものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

(1)シリコンクラスレート化合物 $(\text{Na}, \text{Ba})_x\text{Si}_{46}$ および電子ドーピングされた C_{36} 固体における振電相互作用(ヤーン・テラー効果)について量子化学計算を用いて理論的に考察し、低振動数の振動モードの重要性を指摘した。また、ヤーン・テラー効果で重要となる低振動数の振動モードが、これらの固体の超伝導性発現においても大きな役割を果たす可能性があることを示した。さらに、ベンゼン、[18]アニユレン、[30]アニユレンや、 $(\text{A}, \text{B})=(\text{B}, \text{N})$, (C, N) , (B, O) である[6]ヘテロ(A, B)アニユレン、[18]ヘテロ(A, B)アニユレンにおける振電相互作用について系統的に考察を行い、電気陰性度の異なる原子間の結合を多く含む系や、平面に近い構造の π 共役系では一般に強い振電相互作用(ヤーン・テラー効果)が起こりにくいことを示した。

(2)バンド計算により[1,2,5]チアジアゾロ[3,4-b]チエノ[3,4-e]ピラジンのみで構成される一次元 π 共役系は0.1eVと非常に小さいバンドギャップを持つことを見だし、導電性ナノワイヤーとして期待できることを示した。また、導電性ナノワイヤーと金属電極との接点に関連して、金(111)表面上のチオレートの自己組織化単分子膜において、硫黄原子は3-fold hollow siteへ吸着することが望ましいことを示した。

以上、要するに本論文は、分子エレクトロニクスの実現に寄与すべく、分子性超伝導発現において重要となる振動モードを示し、また、導電性ナノワイヤーの有用な設計指針を提案したものであり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年12月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。